

Family list

1 family member for:

JP11263615

Derived from 1 application.

**1 ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE, COATING MATERIAL, COATING
FILM AND COATING METHOD**

Publication Info: **JP11263615 A** - 1999-09-28

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-263615

(43)Date of publication of application : 28.09.1999

(51)Int.Cl.

C01B 33/44
 C01B 13/32
 C09D 1/00
 C09K 9/02
 // B05D 7/00
 C09D 5/22

(21)Application number : 10-082762

(71)Applicant : CHUGOKU MARINE PAINTS LTD

(22)Date of filing : 13.03.1998

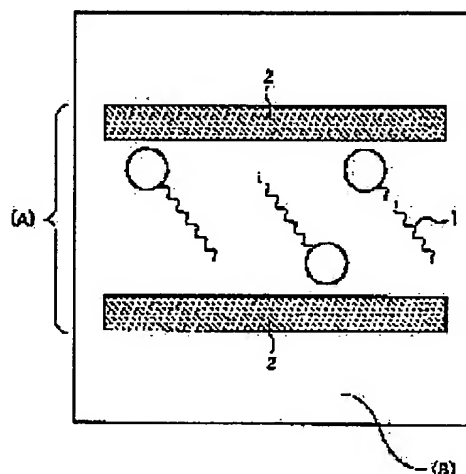
(72)Inventor : TAKAGI KATSUHIKO
 SONOBE KENYA

(54) ORGANIC-INORGANIC COMPOSITE, COATING MATERIAL, COATING FILM AND COATING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an org.-inorg. composite which is to be a photorecording material excellent in thermal stability when a photochromic material is used as the org. polar molecule, and to be an excimer phosphor coating material excellent in stability when an excimer fluorescent material is selected as the org. polar molecule.

SOLUTION: This composite is formed of an org.-inorg. composite base material A obtained by inserting an org. polar compd. or org. ion 1 between the layers of a layered inorg. compd. 2 and a glass matrix B coating the base material A. Clay or montmorillonite is exemplified as the layered inorg. compd., the org. polar compd. is at least one kind of compd. selected from among carbonyl compds., ketocarboxylic compds., nitriles, amines, pyridinium compds. and photochromic compds., and the org. ion is preferably at least one kind of ion resulting from the compds.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-263615

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月28日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
C01B 33/44		C01B 33/44
13/32		13/32
C09D 1/00		C09D 1/00
C09K 9/02		C09K 9/02
// B05D 7/00		B05D 7/00
		C
		E
審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全18頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平10-82762

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月13日

(71) 出願人 390033628

中国塗料株式会社

広島県広島市中区紙屋町二丁目1番22号

(72) 発明者 高 木 克 彦

愛知県名古屋市昭和区紅梅町3-19

(72) 発明者 園 部 健 矢

愛知県名古屋市昭和区伊勝町2-85-1

ハイム伊勝3145室

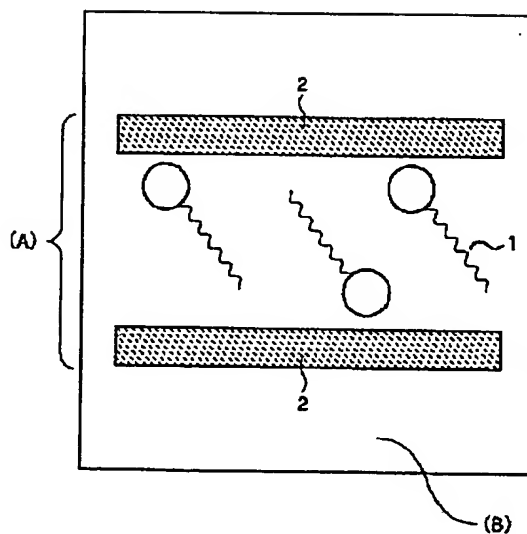
(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 有機無機複合体、コーティング材、コーティング被膜およびコーティング方法

(57) 【要約】

【課題】 有機極性分子にホトクロミック材料を用いた場合には、熱的安定性に優れた光記録材料となり、また有機極性分子にエキシマ蛍光材料を選択すれば、優れた安定性を有するエキシマ蛍光発光コーティング材料となるような有機無機複合体を提供すること。

【解決手段】 有機極性化合物または有機イオンが層状無機化合物の層間に挿入された有機無機複合基材 (a) と、前記有機無機複合基材を被覆するガラスマトリクス (b) と、から形成されることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 有機極性化合物または有機イオンが層状無機化合物の層間に挿入された有機無機複合基材と、

(b) 前記有機無機複合基材を被覆するガラスマトリクスと、

から形成された有機無機複合体。

【請求項2】 前記層状無機化合物が粘土である請求項1に記載の有機無機複合体。

【請求項3】 前記層状無機化合物がモンモリロナイトである請求項1に記載の有機無機複合体。

【請求項4】 前記有機極性化合物が、カルボニル化合物、ケトカルボキシル化合物、ニトリル化合物、アミン系化合物、ピリジニウム化合物およびホトクロミック化合物から選択される少なくとも1種の化合物であり、前記有機イオンが、これらの化合物由来の少なくとも1種のイオンである請求項1～3のいずれかに記載の有機無機複合体。

【請求項5】 有機極性化合物が、スチルバゾール化合物またはスピロピラン化合物から選択される少なくとも1種の化合物であり、前記イオンが、これらの化合物由来のイオンである請求項1～4のいずれかに記載の有機無機複合体。

【請求項6】 ガラスマトリクスがゾルゲル溶液から形成されたガラスマトリクスである請求項1～5のいずれかに記載の有機無機複合体。

【請求項7】 前記請求項1～5のいずれかに記載の有機無機複合基材と、

前記ガラスマトリクスを形成するガラスマトリクス基材とを含むコーティング材。

【請求項8】 有機極性化合物と層状無機化合物とを接触させて得られた有機無機複合基材と、ガラスマトリクス形成基材とを接触させることを特徴とするコーティング材の製造方法。

【請求項9】 前記層状無機化合物が粘土である請求項8に記載のコーティング材の製造方法。

【請求項10】 前記層状無機化合物がモンモリロナイトである請求項9に記載のコーティング材の製造方法。

【請求項11】 有機極性化合物が、カルボニル化合物、ケトカルボキシル化合物、ニトリル化合物、アミノ基含有化合物、ピリジニウム化合物およびホトクロミック化合物の中から選択される少なくとも1種の化合物である請求項8～10のいずれかに記載のコーティング材の製造方法。

【請求項12】 有機極性化合物が、スチルバゾール化合物またはスピロピラン化合物である請求項8～11のいずれかに記載のコーティング材の製造方法。

【請求項13】 ガラスマトリクス形成基材がゾルゲル溶液である請求項8～12に記載のコーティング材の製造方法。

【請求項14】 前記請求項8～13に記載のコーティング材の製造方法により得られたコーティング材を基板に塗布して得られるコーティング被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機無機複合体、コーティング材、コーティング被膜およびコーティング方法に関する。

【0002】 さらに詳しくは、本発明は各種コーティング材料として使用でき、有機極性化合物としてホトクロミック化合物を選択した場合に、熱安定性に優れた光記憶材料となり、また有機極性化合物としてエキシマ蛍光材料を選択した場合にはエキシマ蛍光発光コーティングとなるような新規な有機無機複合体に関する。

【0003】

【従来の技術】 従来、粘土鉱物は SiO_4 四面体シート構造と AlO_4 または MgO_4 八面体シート構造が複合して層状構造を形成すること、また粘土鉱物はこれらのシート構造のちがいに従い3種に大別され、また代表的な粘土鉱物であるスメクタイトなどの粘土を用いて、有機極性分子がインターカレート (intercalate:挿入) された有機無機複合基材が得られることが知られている。

【0004】 雑誌「表面 (Vol. 30 No. 7: 高木、宇佐美、沢木著)」には、粘土のモンモリロナイトにインターカレートされた長鎖アルキルアンモニウムイオンは、交互に逆平行に配列されると記載されている。また、ホトクロミック化合物であるメロシアニンは熱的に不安定であるが、粘土層間にメロシアニンの非着色体である長鎖アルキル置換のスピロピランとジドデシルジメチルアンモニウムクロリドとをインターカレートして作成したフィルムが、溶液中に比べて $10^7 \sim 10^{11}$ 倍も熱的に安定なことが観測されたと記載されている。またモンモリロナイトにオクチルアミンを吸着した吸着体の発光スペクトルを観測したところ、490～515nmに強いエキシマ蛍光を発するようになることも記載されている。

【0005】 また雑誌「表面 (Vol. 34 No. 1: 高木、沢木著)」には、各種の粘土に有機極性分子が吸着された吸着体を用いてスチルバゾール等の光二量体が形成されることが記載されている。

【0006】 また日刊工業新聞 (平成7年6月2日発行) には、以下のことが記載されている。すなわちスピロピランは、これに光を照射すると色の鮮やかなメロシアニンに変化するので、ホトクロミズム材料として期待されていること。しかしメロシアニンは熱安定性が悪くすぐにメロシアニンから変化前のスピロピランに戻るという欠点があること。この欠点を解決すべく高木らは、骨格のしっかりしたモンモリロナイトを用い、このモンモリロナイト中に存在するナトリウムイオンとイオン化したスピロピランとを化学的な方法で入れ換えた新材料

を作成したこと。そしてこの新材料によりメロシアニンからスピロピランへの戻りが抑制され、この新材料が従来の千倍以上も熱安定性がよいため、光メモリー分野に利用できること。

【0007】このように、上記いずれの文献等にもスピロピランなどの有機極性分子を層間にインターカレートした層状有機無機化合物が記載されている。しかしながら、上記いずれの文献等にも、このような有機極性分子をインターカレートした層状無機化合物と、これを被覆するガラスマトリクスからなる複合体は記載されていない。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、各種のコーティング材料として使用しうる有機無機複合体を提供することを目的とする。

【0009】さらに本発明は、有機極性分子にホトクロミック材料を用いた場合には、熱的安定性に優れた光記録材料となり、また有機極性分子にエキシマ蛍光材料を選択すれば、優れた安定性を有するエキシマ蛍光コーティング材料となるような有機無機複合体を提供することを目的とする。

【0010】

【発明の概要】本発明に係る有機無機複合体は、(a)有機極性化合物または有機イオンが層状無機化合物の層間に挿入された有機無機複合基材と、(b)前記有機無機複合基材を被覆するガラスマトリクスと、から形成されたことを特徴とする。

【0011】前記層状無機化合物は粘土であることが好ましく、特にモンモリロナイトであることが好ましい。前記有機極性化合物は、カルボニル化合物、ケトカルボキシル化合物、ニトリル化合物、アミノ基含有化合物、ピリジニウム化合物およびホトクロミック化合物から選択される少なくとも1種の化合物であり、前記イオンは、このような化合物由来のイオンであることが好ましい。特に前記有機極性化合物が、スチルバゾール化合物またはスピロピラン化合物、またはこれらの化合物から由来されるイオンであることが好ましい。

【0012】さらに前記ガラスマトリクスは、ゾルゲル溶液から形成されたガラスマトリクスであることが好ましい。また本発明に係るコーティング材は、前記したようないずれかの有機無機複合体を形成する有機無機複合基材と、前記ガラスマトリクスを形成するガラスマトリクス基材とを含んでいることを特徴としている。

【0013】このようなコーティング材の製造方法は、層状無機化合物と有機極性化合物または有機イオンとを接触させて得られた有機無機複合基材と、ガラスマトリクスを形成するガラスマトリクス基材とを接触させることを特徴としている。

【0014】また本発明に係るコーティング被膜は、前

記したような製造方法により得られるコーティング材を基板に塗布することにより得られる。

【0015】

【発明の具体的な説明】以下、本発明に係る有機無機複合体、コーティング材、コーティング材の製造方法およびコーティング材を用いて得られたコーティング被膜について、順に説明する。

【0016】【有機無機複合体】本発明に係る有機無機複合体は、図1に模式的に示すように、有機極性化合物または有機イオン1が層状無機化合物2の層間に挿入(インターカレート)された有機無機複合基材(A)と、前記有機無機複合基材を被覆するガラスマトリクス(B)と、から形成される。

【0017】まず有機無機複合体を構成する層状無機化合物について説明する。

層状無機化合物

層状無機化合物としては、層構造を有する無機化合物が挙げられる。

【0018】このような層状無機化合物として、具体的には粘土鉱物が挙げられる。このような粘土鉱物としては、図2に模式的に示すような、 SiO_4 四面体シート(a)が上下逆向きにほぼ平行に配列し、この逆向き配列した SiO_4 四面体シート(a)層間に AlO_6 または MgO_6 八面体シート(b)が挟まれて構成された2:1型の層構造化合物(c)および、八面体シート(b)のみで構成された0:1型層構造化合物(図示せず)が挙げられる。

【0019】2:1型層構造化合物としては、さらに具体的には、パイロフィライト系粘土鉱物、タルク系粘土鉱物、モンモリロナイトおよびサポナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物、パーミキュライト系粘土鉱物および雲母系粘土鉱物が挙げられる。

【0020】0:1型層構造化合物としてはハイドロタルサイトなどのアルミナ・マグネシア粘土鉱物が挙げられる。またこのような化合物として、ゼオライトなどのイオン交換能を有する無機化合物も挙げられる。

【0021】このような層状無機化合物のうちでは、粘土が好ましく、そのうちでも2:1型層構造化合物が好ましく、さらにスメクタイト系粘土鉱物が好ましく、特にモンモリロナイトが好ましい。このような層状無機化合物は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0022】有機極性化合物

前記層状化合物の層間に挿入される有機極性化合物としては、極性基を有する化合物であれば特に制限されずに用いることができる。このような有機極性化合物は双極子モーメントを有する有機化合物を意味する。このような有機極性化合物として、ヘテロ原子を有する有機基、たとえばアルコキシ基、ヒドロキシル基、カルボニル基などの酸素含有基;アミノ基、ニトリル基、ピリジニル基などの窒素含有基;スルフィド、スルホニウムなどの

イオウ含有基; Cl, Br, I などのハロゲン基;などを有する化合物が挙げられる。

【0023】また、芳香族基および二重結合などの不飽和基を有する有機化合物も含まれる。さらに長鎖アルキル基を有する化合物も有機極性化合物に含まれる。

【0024】有機極性化合物としては、より具体的には、カルボニル化合物、ケトカルボキシル化合物、不飽和カルボニル化合物、ニトリル化合物、アンモニウム塩を含むアミン化合物、ピリジニウム化合物、ホトクロミック化合物などが挙げられる。

【0025】(1) カルボニル化合物

カルボニル化合物としては、具体的には、カルボン酸化合物、ケトン化合物、アミド化合物、オキシカルボニル化合物、アルデヒド化合物などが挙げられる。

【0026】より具体的にはカルボン酸化合物としては、式 RCOOH (R は一価の有機基または水素) で表される化合物、たとえばアルキルカルボン酸および芳香族カルボン酸、より具体的には、アルキルカルボン酸としては、蟻酸、酢酸、酪酸など; 芳香族カルボン酸としては、安息香酸、桂皮酸など; が挙げられる。

【0027】ケトン化合物としては、式 RCOR (R は一価の有機基; たとえば芳香族基、アルキル基、アルコキシ基など。以下同様) で表されるケトン化合物および環状ケトンなど; アミド化合物としては式 RNHCOR で表される化合物および環状アミドなど; オキシカルボニル化合物としては、式 ROCOR で表される化合物および環状オキシカルボニル化合物など; アルデヒド化合物としては、式 HCOR で表される化合物などが挙げられる。

【0028】(2) ケトカルボキシル化合物

ケトカルボキシル化合物としては、芳香族ケトカルボン酸類および脂肪族ケトカルボン酸類が挙げられ、芳香族ケトカルボン酸類として、具体的には、ベンゾフェノンカルボン酸の置換体、たとえば後記するような置換体など; 芳香族 α -ケトカルボン酸 (ベンゾイルギ酸、フェニルピルビン酸およびこれらの誘導体) など; 芳香族 β -ケトカルボン酸 (ベンゾイル酢酸) など; 芳香族 γ -ケトカルボン酸 (β -ベンゾイルプロピオン酸) などの芳香族ケトカルボン酸; その他、ベンゾフェノンカルボン酸の p -置換体、たとえば p -メチルベンゾフェノンカルボン酸: 炭素数 1~50 の p -アルキルベンゾフェノンカルボン酸、たとえばヘキシルベンゾフェノンカルボン酸など; 炭素数 1~50 の p -アルコキシベンゾフェノンカルボン酸、たとえば p -メトキシベンゾフェノンカルボン酸) などが挙げられる。

【0029】脂肪族ケトカルボン酸類としては、以下のものが挙げられる。脂肪族 α -ケトカルボン酸 (ピルビン酸およびその誘導体) など; 脂肪族 β -ケトカルボン酸 (アセト酢酸、プロピオニル酢酸およびこれらの誘導体など; 脂肪族 γ -ケトカルボン酸 (レブリン酸およびその誘導体) など; 炭素数 1~50 のアルキルカルボニ

ルフェノン (アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、パレロフェノンなどおよびその誘導体) など。

【0030】(3) 不飽和カルボニル化合物

不飽和カルボニル化合物としては、アルケニル化合物およびアリール化合物が挙げられる。

【0031】アルケニルカルボニル化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、アリールカルボン酸およびこれらの誘導体、たとえばメチルビニルケトン、メシチルオキシド、メチルヘプテノンおよびその誘導体などおよびこれらの誘導体など; アリールカルボニル化合物としては、 α 型、 β 型および γ 型桂皮酸; フェニル桂皮酸 (p -フェニル桂皮酸、 p -フェネチル桂皮酸) およびその誘導体など; アルキル桂皮酸 (p -メチル桂皮酸および p -ヘキシル桂皮酸) およびその誘導体など; スチルベンカルボン酸 (炭素数 1~20 の p -アルキルスチルベンカルボン酸、たとえば p -メチルスチルベンカルボン酸、 p -ヘキシルスチルベンカルボン酸) およびこれらの誘導体、たとえば以下のもの: 炭素数 1~50 の p -アルコキシスチルベンカルボン酸、たとえば p -メトキシスチルベンカルボン酸、 p -エトキシスチルベンカルボン酸; p -ニトリルスチルベンカルボン酸および p -クロルスチルベンカルボン酸) など;

ベンゾフェノンおよびその誘導体

(炭素数 1~50 の p -アルキルベンゾフェノン、たとえば p -メチルベンゾフェノンカルボン酸および p -ヘキシルベンゾフェノンなど; 炭素数 1~50 の p -アルコキシベンゾフェノン、たとえば p -メトキシベンゾフェノンおよび p -エトキシベンゾフェノンなど。

【0032】その他の p -置換体ベンゾフェノン、たとえば p -ニトリルベンゾフェノン、 p -クロロベンゾフェノンおよび p -フェニルベンゾフェノン、 p -フェネチルベンゾフェノンなど; 炭素数 1~50 のベンゾフェノンカルボン酸、たとえばベンゾフェノンカプリル酸、ベンゾフェノンカプリン酸およびベンゾフェノンラウリル酸など。

【0033】(4) ニトリル化合物

ニトリル化合物としては、脂肪族ニトリル化合物および芳香族ニトリル化合物が挙げられる。これらは以下のものが挙げられる。

【0034】脂肪族ニトリル化合物、たとえばアセトニトリル、アクリロニトリルなど。芳香族ニトリル化合物、たとえばベンジルニトリル、ベンゾニトリル、フェニルニトリルなど。

【0035】また上記ニトリル化合物の置換体およびニトリル化合物の誘導体であってもよい。

(5) アンモニウム塩を含むアミン化合物

アンモニウム塩を含むアミン化合物としては、 R_1N (R は一価の基を表す) で表されるモノアミン化合物、ジアミン化合物およびトリアミン化合物が挙げられる。

【0036】前記 R 基としては、以下のものが挙げられ

る。アルキル基、たとえば炭素数1~100までのアルキル基；アルコキシ基、たとえば炭素数1~100までのアルコキシ基など；芳香族基、たとえば、フェニル基、ベンジル基、ナフチル基など。

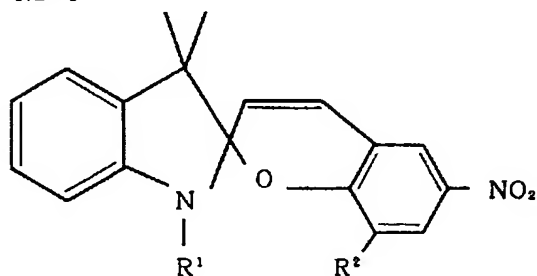
【0037】アンモニウム塩としては、式R₁NX（Rは前記同様、Xはハロゲンまたはヒドロキシアニオンなどのアニオン性の一価の基を表す。）で表される化合物が挙げられる。

【0038】たとえばテトラアルキルアンモニウム塩などのハロゲン化合物およびヒドロキシ化合物、具体的には 10 テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）などの塩化物、臭素化物、フッ化物、ヨウ化物およびヒドロキシ化物、ClO₂化物、BrO₂化物およびIO₂化物の塩。

【0039】また、下記式に示すスピロピラン化合物も挙げられる。

【0040】

【化1】



Spiropyran (SP)

【0041】上記式中、R¹ およびR² は一価の基またはイオンを有する一価の基である。具体的にはR¹ は炭素数1~50のアルキル基、アルコキシ基またはフェニル基である。またR² は式-CH₂OCOR³（R³はR¹と同様である。）、-CH₂NR⁴または-CH₂NR⁵Xから選択される。より具体的にはR¹がCH₃であり、R²がCH₂NC₃H₇Cl⁻であるスピロピラン(SP0101¹)、R¹がC₁₂H₂₅であり、R²がOCH₃であるスピロピラン(SP1801)、R¹がC₁₂H₂₅であり、R²がCH₂OCOC₂H₅であるスピロピラン(SP1822)およびR¹がC₁₂H₂₅であり、R²がCH₂OCOC₂H₅であるSP1830などスピロピラン類が挙げられる。

【0042】(6) ピリジニウム化合物

ピリジニウム化合物としては、ピリジン類（炭素数10~50のアルキルピリジニウム塩（セチルピリジニウムクロリド、ラウリルピリジニウムクロリド）など；および以下のようなスチルバゾール化合物；ビビリジル化合物；が挙げられる。

【0043】〈スチルバゾール化合物〉スチルバゾール化合物としては以下のような(i) スチルバゾール置換体、(ii)スチルバゾール置換体と式RX（RおよびXは、前記同様）で表される化合物との塩および(iii)これらの誘導体が挙げられる。

【0044】(i) スチルバゾール置換体

スチルバゾール置換体(i)としては、スチルバゾールのピリジン環が一価の置換基で置換された化合物をいう。

【0045】このようなスチルバゾール置換体を構成する置換基としては、以下のようなものが挙げられる。アルキル置換基（炭素数1~50のアルキル基、たとえばメチル基、エチル基など。特にこれらのp-位の置換体）など；アリール置換基（フェニル基、ベンジル基、特にこのp-位の置換基）など；ニトリル置換基（特にp-位の置換基）など；アルコキシ置換体（炭素数1~50のアルコキシ基、たとえばメトキシ基、エトキシ基など、特にこれらのp-位の置換基）など；ハロゲン置換基（フッ素置換基、塩素置換基、臭素置換基、ヨウ素置換基、特にこれらのp-位の置換基）など；OH基置換基（特にこのp-位の置換基）など；アミノ置換基（特にこのp-位の置換基）など。

【0046】このような置換基は、1個または2個以上存在していてもよい。

(ii)スチルバゾール置換体と式RXで表される化合物との塩

スチルバゾール置換体と、以下に示す式RX（Rはカチオン性の基、Xはアニオン性の基）で表される化合物の塩を製造する際に用いられる式RXで表される化合物としては、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、アルコールなどが挙げられる。

【0047】このうちで、上記ハロゲン化アルキルを構成するアルキル基としては、たとえば炭素数1~50のアルキル基が挙げられ、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素およびヨウ素との化合物が挙げられる。

【0048】ハロゲン化アリールを構成するアリール基としては、たとえば炭素数6~50までのアリール基が挙げられ、ハロゲンとしては同上のものが挙げられる。アルコールとしては、たとえば炭素数1~50のアルコールが挙げられる。

【0049】このような塩としては、たとえばオクチルp-メトキシスチルバゾール塩化物、オクチルp-メトキシスチルバゾール臭化物、オクチルp-メトキシスチルバゾールヨウ化物などのスチルバゾール化合物も挙げられる。

【0050】(7) ホトクロミック化合物

本発明で用いられるホトクロミック化合物としては、前述したスピロピラン化合物およびスチルバゾール化合物の他に、以下のような化合物が挙げられる。

【0051】ミオグロビンおよびその誘導体またはその塩ならびにこれらの上記置換体；ビビリジル基含有金属

塩、たとえばルテニウムビピリジル塩、ジンクビピリジル塩ならびにこれらの上記置換体など；

(8) その他の極性化合物

本発明で層状無機化合物に挿入される有機極性化合物としては、上記したような化合物の他に、たとえば以下のような化合物が挙げられる。

【0052】安息香酸誘導体、安息香酸置換体、たとえばp-フェネチル安息香酸など；有機酸、例えばステアリン酸など；オキシムなど；アミノ酸、たとえばフェニルアラニン、アミノイソ酪酸など；さらに、従来公知の色素、たとえばアゾ色素、シアニン色素、カロチノイド系色素、アニリン色素およびカルボニウム色素などの有機色素を用いることができる。さらにポルフィリンなどの有機極性化合物も用いることができる。

【0053】このような有機極性化合物は、1種または2種以上組み合わせて用いることもできる。2種以上組み合わせて用いる例としては、スピロピラン化合物とカルボン酸との組み合わせ、たとえばSP1801(前記(1)式中、 $R^1=C_6H_5$ 、 $R^2=OCH_3$)とステアリン酸との組み合わせなど；アミンとスピロピランとの組み合わせ、たとえばジドデシルジメチルアンモニウムクロリドとSP1822(前記(1)式中、 $R^1=C_6H_5$ 、 $R^2=CH_3O-CO-C_6H_5$)またはSP1830(前記(1)式中、 $R^1=C_6H_5$ 、 $R^2=CH_3OCOC_6H_5$)、CTABとSP0101(前記(1)式中、 $R^1=CH_3$ 、 $R^2=CH_3NC_6H_5Cl$)などとの組み合わせ；フェナントロリン金属塩とビピリジル金属塩とアミンとの組み合わせ；ビピリジル金属塩とミオグロビンとアミンなどとの組み合わせが挙げられる。

【0054】有機イオン

本発明に係る層状無機化合物に挿入(インターカレーション)される有機イオンは、前記したような有機極性化合物に由来する。有機イオンは、前記有機極性化合物が水などの極性溶媒に溶解したときに生じるイオンを指す。このうち、有機イオンとしては、好ましくは有機カチオンである。

【0055】(A) 有機無機複合基材

本発明に係る有機無機複合体を形成する有機無機複合基材は、前記有機極性化合物または有機イオンが前記層状無機化合物の層間に挿入されている。このような有機無機複合基材は、通常、溶媒は含まれないが、本発明の趣旨を変えない範囲で、有機無機複合基材中に後述する極性溶媒または非極性溶媒を含んでいてもよい。

【0056】このような有機無機複合基材から得られた有機無機複合体は、層状無機化合物の結晶構造(たとえば d_{001} 面構造)が保持されて形成されている。この層状無機化合物の結晶構造を有することは、X線反射法(例XRDスペクトル)などにより確かめられる。

【0057】ガラスマトリクス(b)

本発明に係る有機無機複合体を形成するために用いられるガラスマトリクスとしては、以下のようなものが挙げ

られる。

【0058】ゾルーゲル溶液から形成されたガラスマトリクス、たとえばケイ酸ガラスマトリクス、ケイ酸-金属ガラスマトリクスなど；水ガラスから形成されたガラスマトリクスなど；上記ゾルーゲル溶液と水ガラスとの混合溶液から形成されたガラスマトリクスなど；その他、ケイ酸ソーダガラスマトリクス、ホウケイ酸ソーダガラスマトリクス、鉛ガラスマトリクスなど。

【0059】このような前記ガラスマトリクスのうち、本発明に係る有機無機複合体を形成するガラスマトリクスとしては、好ましくはゾルーゲル溶液から形成されたガラスマトリクスが用いられる。

【0060】このようなガラスマトリクスは後述するような方法により作成される。上述したように、本発明に係る有機無機複合体は、前記したような有機無機複合基材と、該基材を被覆するガラスマトリクスとから形成されている。このような有機無機複合体の製造方法について次に詳説する。

【0061】有機無機複合体の製造方法

本発明に係る有機無機複合体は、前述した有機無機複合基材(A)と、前記ガラスマトリクスを形成するガラスマトリクス基材(B)とを接触させることにより得られる。

【0062】【有機無機複合基材】このうち前記有機無機複合基材(A)は、有機極性化合物と、層状無機化合物とを接触させることによって得られる。

【0063】有機無機複合基材(A)の接触方法は、以下に示すような、溶液法、直接混合法およびカラム法が挙げられる。

溶液法

溶液法としては、層状無機化合物あるいは有機極性化合物を以下に述べるような極性溶媒または非極性溶媒に溶解または分散させた液を調製してこれらの液を混合する方法が挙げられる。

【0064】混合するために用いる液は、層状無機化合物または有機極性化合物のいずれか一方もしくは両方を溶解または分散させた溶解液または分散液を用いる。混合の際に、超音波照射下で行ってもよい。

【0065】直接混合法

直接混合法は、層状無機化合物と、有機極性化合物とを上記した溶媒を用いずに混練することによって行うか、またはこのような混練後に前記したような溶媒を加えて混合することによって行う方法が挙げられる。

【0066】カラム法

カラム法としては、層状無機化合物を詰めたカラムに、有機極性化合物の上記溶液または分散液を通過させる方法が挙げられる。

【0067】このような上記した(A)有機無機複合基材と(B)ガラスマトリクス基材との接触方法に用いられる溶媒としては、以下の極性、非極性溶媒などが挙げられる。極性溶媒としては、水(蒸留水、イオン交換水な

ど) ; アルコール類(メタノール、エタノール、プロパノールなど) ; ケトン類、(アセトンなど) ; ホルムアミド類、(ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミドなど) が挙げられる。

【0068】非極性溶媒としては、液状のアルカン類; 石油類; 芳香族類(ベンゼン、トルエンなど) ; 脂環類などの常温で液状の溶媒が挙げられる。

【0069】上記のような溶媒のうちでは、極性溶媒が好ましい。本発明においてはこれらの溶媒を1種または2種以上混合して用いることができる。このような極性溶媒のうちでも水あるいは水を主成分とする混合溶媒が好ましく、たとえば水とアルコールの混合溶媒; 水、アルコールおよびホルムアミドとの混合溶媒; が挙げられる。

【0070】有機無機複合基材を製造する際に用いられる有機極性化合物は、層状無機化合物のイオン交換容量と使用される層状無機化合物の重量とを乗じた当量1に対して0.01~100当量となるような量で、好ましくは0.1~10当量となるような量で、さらに好ましくは0.2~5当量となるような量で使用される。たとえば層状無機化合物としてモンモリロナイトなどのスメクタイト類の粘土鉱物が使用された場合、そのイオン交換容量は、60~100 meq/100 g 程度であり、層状無機化合物100 g 当たり有機極性化合物は、通常0.6ミリ当量~10当量、好ましくは6ミリ当量~1当量さらに好ましくは12ミリ当量~0.5当量の量で使用される。なお有機極性化合物は、有機無機複合基材中に、化合物の形態で保持されることもあり、またイオンの形態で保持されることもある。このような上記形態で保持された有機極性化合物またはイオンは、層間に電子的に配向して存在している。

【0071】なお上記のようにして層状無機化合物と有機極性化合物とを接触させた後、得られた有機無機複合基材を濾過などにより捕集して有機無機複合基材として用いることができる。さらにこのようにして得られた有機無機複合基材の捕集物を乾燥させて、有機無機複合基材の乾燥物が得られる。

【0072】前記乾燥物は、有機無機複合基材の捕集物をたとえば0~110℃、好ましくは20~80℃で、10~40時間で行うことにより得られる。このような有機無機複合基材の乾燥物を用いれば、結晶方向(たとえば d_{001} 方向)の配列状態がさらに向上した有機無機複合体が得られる。

【0073】ガラスマトリクス形成基材

次にガラスマトリクス形成基材について述べる。本発明に係る有機無機複合体の製造に用いられるガラスマトリクス形成基材としては、(i) ソルーゲル溶液または(ii) 水ガラス溶液あるいは(iii) これらの混合溶液が挙げられる。

【0074】(i) ソルーゲル溶液

ソルーゲル溶液は、シラン試薬と、触媒と、極性溶媒とを含んでいる。シラン試薬としては、テトラアルコキシシランまたはトリアルコキシシランなどが挙げられる。

【0075】テトラアルコキシシランとしては、たとえばテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシランなどが挙げられる。トリアルコキシシランモノクロリドとしては、たとえばトリメトキシシランモノクロリド、トリエトキシシランモノクロリドなど。

【0076】トリアルコキシシランモノアルキルなどのアルコキシシラン化合物、たとえばメチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランなど。またこのような上記シラン試薬以外に、金属アルコキシドを加えることができる。加えることのできる金属アルコキシドとしては、以下のようなものが挙げられる。

【0077】アルミニウムアルコキシド、たとえばアルミニウムメトキシド、アルミニウムエトキシド、アルミニウムプロポキシド、アルミニウムブトキシドなど; チタニウムアルコキシド、たとえばチタニウムメトキシド、チタニウムエトキシド、チタニウムプロポキシド、チタニウムブトキシドなど。

【0078】触媒としては、以下のようなものが挙げられる。アルカリ金属の水酸化物、たとえば水酸化物カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化物リチウムなど; アルカリ土類金属水酸化物、たとえば水酸化物バリウム、水酸化カルシウムなど; これら上記アルカリ金属およびアルカリ土類金属の塩、たとえば炭酸塩など; 塩基性アミン類、たとえばアンモニア水、トリエタノールアミン、トリメタノールアミンなど。

【0079】これらの触媒は1種または2種以上用いることができる。極性溶媒としては、前述したと同様の極性溶媒が挙げられる。前記触媒は、全量として、極性溶媒100ml当たり0.1モル~0.00001ミリモルの量で用いることができる。

【0080】シラン試薬と、極性溶媒と(重量比)は、シラン試薬1gに対し極性溶媒0.1~10、好ましくは0.5~2の量で用いることができる。本発明においては、上記ソルーゲル溶液は上記加水分解・重合反応前の溶液、加水分解・重合反応中の溶液、加水分解・重合反応後の溶液のいずれであってもよい。

【0081】このようなソルーゲル溶液を、たとえばシラン試薬を含む前記極性溶媒に分散または溶解した後に、触媒を添加するとシラン試薬が加水分解され、重合反応して、ガラスマトリクスが形成される。

【0082】このようなガラスマトリクスの形成は、有機無機複合基材の無存在下または存在下に行なわれる。有機無機複合基材無存在下においては、ソルーゲル溶液におけるガラスマトリクスの形成(シラン試薬の加水分解・重合反応)は、30~50℃の温度で、5~10分の時間で、超音波照射下あるいは攪拌条件下で行われ

る。なお有機無機複合体基材存在下においても、ガラスマトリクスの形成は前記同様の条件下に行われる。

【0083】(ii)水ガラス溶液

水ガラス溶液としては、該水ガラス中に含まれるSiの量が前記ゾルゲル溶液に含まれるSi量と同一である水ガラス溶液が好ましく挙げられる。

【0084】(iii)その他のガラスマトリクス基材

その他のガラスマトリクス基材としては、前記ゾルゲル溶液と水ガラスとの混合溶液が挙げられる。これらの溶液の混合比は特に限定されない。

【0085】有機無機複合基材とガラスマトリクス基材との接触

本発明に係る有機無機複合体は、前述した有機無機複合基材と、該基材を被覆するガラスマトリクス基材とを接触させて得られる。

【0086】接触に用いられるガラスマトリクス基材は、有機無機複合基材を形成する層状無機化合物の種類によってpHを調整した溶液が好ましく用いられる。たとえば層状無機化合物としてモンモリロナイトなどの粘土が用いられた場合には、7~13、好ましくは8~13、さらに好ましくは9~12にpHを調整した溶液をガラスマトリクス基材として用いることができる。

【0087】有機無機複合基材と該基材を被覆する上記したガラスマトリクス基材との接触は、前記したのと同様な極性溶媒中で行うことができる。特にガラスマトリクス基材として、ゾルゲル溶液を用いた場合には、以下のような接触方法を挙げることができる。

【0088】すなわち、ゾルゲル溶液中に前述したような有機無機複合基材の捕集物あるいは前述したような有機無機複合基材の乾燥物を添加することによって、有機無機複合基材と、ゾルゲル溶液とを接触させる方法；前記有機無機複合基材の捕集物あるいは前記有機無機複合基材の乾燥物を予め前記極性溶媒または前記非極性溶媒に分散させ、得られた有機無機複合基材分散液をゾルゲル溶液に添加することによって接触させる方法；なお前記有機無機複合基材の捕集する前の前記極性溶媒または前記非極性溶媒中に分散された状態の有機無機複合基材を用いても良いことは当然である。

【0089】このような有機無機複合基材と、ゾルゲル溶液などのガラスマトリクス形成基材との接触の際に、超音波照射下に接触させることが好ましい。なお有機無機複合基材とガラスマトリクス形成基材との接触前または接触後に極性溶媒を所望により添加することによって、有機無機複合体の形成を速めることができる。添加することができる極性溶媒としては、前述したのと同様の極性溶媒が挙げられる。

【0090】このような有機無機複合基材と、該基材を被覆するガラスマトリクス基材とを接触させ、乾燥させることによって、有機無機複合体が形成される。このような乾燥は、制限されないが、たとえば常圧下乃至減圧

下、50~110℃好ましくは80~100℃の温度で、10~30時間程度の時間で行うことができる。

【0091】コーティング材およびその製造

本発明に係るコーティング材は、前述した有機無機複合基材と、ガラスマトリクスを形成するガラスマトリクス形成基材とを含んでいる。また前記した極性溶媒、非極性溶媒などの溶媒を含んでいてもよい。このようなコーティング材によって、有機無機複合体が形成される。

【0092】このようなコーティング材は、前記有機無機複合基材と、前記ガラスマトリクス基材とを有機無機複合体の製造方法の項で記載した接触方法により製造することができる。

【0093】コーティング被膜

本発明に係るコーティング被膜は、前記した方法により得られたコーティング材を基板に塗布して得ることができる。

【0094】このような基板としては特に制限されない。たとえば液状のものであってもよく、固体状のものであってもよい。薄膜を形成する基板として固体状のものである場合には基板の材質、大きさ等は限定されない。

【0095】このようなコーティング被膜を薄膜化して有機無機複合体組成物を光学素子として用いる場合には、基板として、透明基板が好ましく用いることができる。このような基板としては、無機基板、たとえば石英基板、ガラス基板、ITO ガラス基板などの透明ガラス基板；有機基板、たとえばアクリル樹脂基板、PET 樹脂基板、ポリカーボネート樹脂基板などの透明樹脂基板を用いることができる。

【0096】このような基板上に本発明に係るコーティング材を塗布し乾燥することによって、被膜が形成される。基板上にコーティング材を塗布する方法は特に限定されない。たとえばスピコートなどの塗装器具を用いて被膜を形成すると、有機無機複合体組成物を構成する層状無機化合物の特定の結晶方向が保持され、この結晶方向がほぼ同一方向に整列して薄膜が形成されるため、好ましく用いられる。なお乾燥方法としては有機無機複合体の製造方法の項で記載した方法と同様である。

【0097】このようにして得られた有機無機複合体の被膜は、有機無機複合体を構成する有機無機複合基材の結晶軸方向たとえば d_{001} 面が、積層体の積層方向とほぼ同一の方向にそろった状態で積層体が形成される。このように積層方向と、特定の結晶軸方向がそろった有機無機複合体組成物は、各種のコーティング材料として用いられる。

【0098】また有機極性化合物としてスチルバゾール塩などのホトクロミック化合物を用いて有機無機複合体を製造すると、この有機無機複合体から得られた薄膜は、エキシマー蛍光を発することから、エキシマー蛍光発光素子としての用途が期待される。

【0099】

【発明の効果】上述したような本発明に係る有機無機複合体は、有機極性化合物または有機イオンが層状無機化合物の層間に挿入された有機無機複合体と、これを被覆するガラスマトリクスとから形成されるため、空間的に密に充填された有機無機複合体が得られる。

【0100】このような有機無機複合体は、種々のコーティング用材料として使用することができる。またこのような有機無機複合体は、熱的安定性に優れたホトクロミック材料などの光記録材料および可視光エキシマ蛍光発光コーティング材料への利用が期待される。

【0101】

【実施例】以下に、実施例に基いて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下のような実施例によって限定的に解釈されるものではない。

【0102】

【参考例1～3】モンモリロナイトを用いて以下の条件でモンモリロナイトのXRDスペクトルを測定した。

【0103】結果を図5に示す。用いたサンプル(1)～(3)は以下のとおり。

- (1) モンモリロナイト粉末のサンプル
- (2) モンモリロナイト粉末を蒸留水に分散させたゾル溶液から作成したキャストフィルムのサンプル
- (3) 上記(2)のゾル溶液を3000rpmの遠心分離にかけて200nm以下の粒子で作成したキャストフィルムのサンプル

【0104】

【実施例1】モンモリロナイトパウダーを水和・膨潤させた後、表1に示すカチオン性分子の1-ラウリルピリジニウムクロリド水溶液を、モンモリロナイトのイオン交換量とほぼ同程度になるように加え、濾過後、60℃で一昼夜乾燥してモンモリロナイト-有機複合体0.12gを得た。また、Si(OEt)₄(TEOS:テトラエトキシシラン)7ml、NH₄OH aq. 1.16ml(pH11.02)、DMF 2.86mlおよびEtOH 4.06ml(1.00:2.00:1.65:3.05;モル比)で加えた溶液を用意し、超音波照射下に10分間溶液を加水分解・重合してsol-gel溶液を調製した。上記の量で調製したsol-gel溶液に、前記のモンモリロナイト-有機複合体0.12gを加えた後、超音波を照射することにより分散させてモンモリロナイト-有機複合体組成物の分散液を得た。この分散液をスピンコートにて石英基板に展開し、20℃の温度で4分間乾燥して2層以上の積層体からなる透明薄膜1基板を作成した。

【0105】作成した薄膜基板1を用いてXRDスペクトルを測定した。このXRDスペクトルのd₀₀₁値を基にしてモンモリロナイトの層間距離を求めた。結果を表1に示す。

【0106】

【表1】

表 1

実施例1～4で用いた有機極性分子または有機イオンの複合基材と有機無機複合体

実施例	吸着分子またはイオン (使用した有機極性分子名)	パウダー(有機無機複合基材) の層間距離 A (Å)	ゾル-ゲルフィルム (有機無機複合体)の 層間距離 B (Å)	変化率*1 (%)
1	1-ラウリルピリジニウムカチオン (1-ラウリルピリジニウムクロリド) 吸着率: 99.8%	18.7	13.7	36.5
2	1-ラウリルピリジニウムカチオン (1-ラウリルピリジニウムクロリド) 吸着率: 50.1%	15.9	13.2	20.5
3	テトラデシルアミンカチオン (テトラデシルアミン塩酸塩)	17.6	13.2	33.3
4	オクチル-p-メトキシステアレートカチオン (C ₈ H ₁₇ I-p-MeO ST2)	23.4	17.2	36.0
5	p-メトキシステアレートカチオン (p-MeO STZ Cl)	15.2	15.2	0

$$\text{変化率} = \frac{A - B}{B} \times 100$$

A: パウダーの層間距離 (Å)
B: ゾル-ゲルフィルムの層間距離 (Å)

【0107】

【実施例2】1-ラウリルピリジニウムクロリドの量を0.12gから0.005gに変えた以外は実施例1と同様にして薄膜基板2を作成した。

【0108】作成した薄膜基板2を用いてXRDスペク

トルを測定し、前記同様にしてモンモリロナイトの層間距離を求めた。結果を表1に示す。

【0109】

【実施例3～5】1-ラウリルピリジニウムクロリドを表1に示す吸着分子(3)および(4)に変えた以外は

実施例1と同様にして薄膜基板3~5を作成した。

【0110】作成した薄膜基板3~5を用いてXRDスペクトルを測定し前記同様にしてモンモリロナイトの層間距離を求めた。結果を表1に示す。

【0111】

【参考例4~8】ゾルーゲル溶液を用いなかった以外は前記実施例1~5に記載したモンモリロナイト-有機複合基材を用いて分散液を作成した以外は上記実施例1と同様にして薄膜6~10を作成した。

【0112】実施例1~5で作成した薄膜のXRDスペクトルと、参考例1~4で作成した薄膜のXRDスペクトルとを対比したところ、どちらも d_{001} 強度が相対的に強かった。このことから、基板上の複合体粒子は特定の方向を向いて積層されているものと考えられる。

【0113】また実施例1~4で作成した薄膜のXRDスペクトルの d_{001} 値と、参考例1~4で作成した薄膜のXRDスペクトルの d_{001} 値から、モンモリロナイトの層間距離を求めた。

【0114】得られた結果を表1に示す。表1から、ガラスマトリクスを用いた有機無機複合体組成物の層間距離は、有機極性分子として1-ラウリルビリジニウムクロリドを用いた有機無機複合基材(吸着率99.8%:被吸着体1-ラウリルビリジニウムカチオン/ゾルーゲルガラスマトリクス無し)では、18.7オングストロームであるのに対し、本発明に係るゾルーゲルフィルムのモンモリロナイト層間距離は13.7オングストローム(A)であった。

【0115】同様に吸着率50.1%の1-ラウリルビリジニウムでは、それぞれ15.9Åおよび13.2Åであり、またテトラデシルアミン塩(被吸着体テトラデシルアミンカチオン)ではそれぞれ17.6Åおよび13.2Åであり、オクチルp-メトキシステルベンヨウ素塩(被吸着体:オクチルp-メトキシステルベンカチオン)では、それぞれ23.4Åおよび17.2Åであった。

【0116】またこのような前記、ゾルーゲルガラスマトリクスのある複合体の層間値Aとガラスマトリクスの無い有機無機複合基材層間値Bとの変化率($100 \times (A-B)/B$ 値)は、20.5~36.5であった。

【0117】このように、ゾルーゲルマトリクス無しの層間値と比較してゾルーゲルマトリクス有りのもの(本発明に係る有機無機複合体)は、その層間距離が短くなることから、有機無機複合体が密に充填(packing)していることがわかった。なおp-メトキシステルベンにおいては、これらの層間距離は15.2Åであり、変化は見られなかった。

【0118】また従来知られている有機無機複合体と本発明に係る有機無機複合体組成物とのパッキングの模式図を図12および図13に示す。図12において、

(イ)は挿入される有機イオン(1-ラウリルビリジニ

ウムカチオン)を示す。(ロ)はゾルーゲルマトリクス無しの有機無機複合基材を示す。(ロ)において、1は層状無機化合物であり、2は有機イオンを示す。また

(ハ)は本発明に係る有機無機複合体を示す。(ハ)において、1および2の符号は、上記と同じ意味である。

【0119】図13において、(イ)は挿入される有機イオン(p-メトキシステルバゾールカチオン:長さ約1.5Å)を示す。(ロ)は有機無機複合基材(ゾルーゲルマトリクス無し)および有機無機複合体中の有機無機複合基材を示す。層間に挿入されたp-メトキシステルバゾールカチオンは、粘土層に対して約21度の角度で吸着されている。

【0120】1-ラウリルビリジニウム塩を有機極性分子として用いた有機無機複合体組成物は、表1に示すように従来の有機無機複合体と比較して有機無機複合体組成物の層間距離が縮小していることから、この模式図に示すように層間に充填されているものと思われる。このような有機無機複合体は、有機極性分子または有機イオンが従来の有機無機複合基材(ガラスマトリクスがないもの)より、空間的に密に集合しているため、たとえば、エキシマ蛍光強度などの光化学的性能が増加することが期待される。また、有機無機複合体は、ガラスマトリクスで被覆されているため、化学的(pHの変化および活性化化学物質に対する安定性)および熱安定性に優れている。

【0121】また、p-MeO-STZ(p-メトキシステルバゾールカチオン)は、表1に示すように有機無機複合体組成物と従来の有機無機複合体と比較しても同一の層間距離を有していることから、その充填密度は従来の有機無機複合体とは変わらないが、化学的(pHの変化および活性化化学物質に対する安定性)および熱安定性に優れている。

【0122】

【実施例5~7】実施例1と同様にしてスピンコートにより多数回コートして多層膜(1回コート、5回コート、20回コート)からなる薄膜を作成した。

【0123】得られた薄膜を用いて、XRDスペクトルを測定した。結果を図7に示す。

【0124】

【実施例8】有機極性分子のp-メトキシステルバゾールをモンモリロナイトに吸着させたモンモリロナイト-p-メトキシステルバゾールの有機無機複合体(吸着率78.9%)を用いて実施例1と同様にして、複合体組成物を用いて3層からなる多層薄膜を作成した。

【0125】作成した薄膜を用いてXRDスペクトル、UV-Visible吸光スペクトルおよび発光スペクトルを測定した。結果を図8~図9に示す。

【0126】図8はモンモリロナイト-p-メトキシステルバゾール有機無機複合体薄膜のUV-Visible吸収スペクトルである。横軸は吸収波長(nm)、縦軸は吸収強度を表

す。368nm付近に最大吸収波長が存在する。

【0127】図9はモンモリロナイト-p-メトキシスチルバゾール有機無機複合体薄膜の発光スペクトルである。横軸は発光波長(nm)、縦軸は発光強度を表す。528nmに最大発光波長が存在する。

【0128】なおp-メトキシスチルバゾール水溶液系において、UV-Vis. 吸収スペクトルの λ_{max} = 368nm、モノマー蛍光 λ_{max} = 495nmであった。これらの結果から、モンモリロナイト-p-メトキシスチルバゾールの有機無機複合体組成物のUV-Vis. 吸収スペクトルの λ_{max} が400nm付近にシフトし、モノマー蛍光も、 λ_{max} = 528nmと、いくぶん長波長側にシフトしていることがわかった。これは、p-メトキシスチルバゾールは粘土層間に強固に取り込まれて化学的に安定したためと考えられる。このような有機無機複合体は化学的に安定した複合体として一体化されており、p-メトキシスチルバゾールが分離して侵出することはない。

【0129】

【実施例9】実施例1において、TEOS、NH₄OH aq、DMFおよびEtOHをそれぞれ5ml、0.81ml、2.86mlおよび4mlに代えた溶液(TEOS:NH₄OH aqの比率(モル比)をほぼ前記実施例1同様の1:2にし、溶媒量および溶媒の混合比率を変えた溶液)を用いてゾル-ゲル溶液を調製した以外は実施例1と同様にして20層からなる薄膜を作成した。

【0130】得られた薄膜のSEM像を図10に示す。SEM像から溶媒のエタノール含量が多くなると、粘土粒子径が大きくなることわかる。

【0131】

【実施例10】実施例1において、TEOS、NH₄OH aq、DMFおよびEtOHをそれぞれ5ml、0.81ml、8mlおよび4mlに代えた溶液(TEOS:NH₄OH aqの比率(モル比)をほぼ前記実施例1同様の1:2にし、溶媒量および溶媒の混合比率を変えた溶液)を用いてゾル-ゲル溶液を調製した以外は実施例1と同様にして5層からなる薄膜を作成した。

【0132】得られた薄膜のSEM像を図11に示す。SEM像から溶媒中のDMF含量が多いとき、粘土粒子径が小さくなることわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る有機無機複合体の模式図である。

【図2】粘土鉱物の構造を示す模式図である。

【図3】モンモリロナイトの層の重なり方を示す説明図である。

【図4】モンモリロナイトの多層被膜の電子顕微鏡写真(15KV、X2,000)である。

【図5】モンモリロナイトのXRDパターンである。横軸は散乱角(2θ)を表し、縦軸は散乱強度を表す。

【図6】有機極性分子のインターカレート(挿入)を説明する模式図である。この図では、p-メトキシスチルバゾールイオンが層の間にそれぞれ逆平行に配列していることを示している。

【図7】ゾル-ゲル薄膜のXRDパターンである。コートの積層回数によって、反射強度が増すことから、層状有機無機複合体は同一方向(d_{001})に積層し特に d_{001} 面の反射強度が強いことがわかる。

【図8】モンモリロナイト-p-メトキシスチルバゾール複合体被膜(薄膜)のUV-Vis. 吸収スペクトルである。横軸は波長(nm)を表し、縦軸は吸収強度を表す。得られたデータから、吸収は368nm付近で極大を示していることがわかる。

【図9】モンモリロナイト-p-メトキシスチルバゾール有機無機複合体薄膜の発光スペクトルである。

【図10】モンモリロナイト-p-メトキシスチルバゾール有機無機複合体のSEM像写真である。(a)は表面(15KV、X1,000)であり、(b)は断面(15KV、X5,000)である。

【図11】モンモリロナイト-p-メトキシスチルバゾール有機無機複合体の別のSEM像写真である。(a)は表面(15KV、X1,000)であり、(b)は表面の拡大(15KV、X10,000)である。

【図12】モンモリロナイト-1-ラウリルピリジニウムの有機無機複合基材(ガラスマトリクス無)および有機無機複合体のパッキングの状態を模式的に表した図である。

【図13】モンモリロナイト-p-MeO-STZ(p-メトキシスチルバゾール)有機無機複合基材およびモンモリロナイト-p-MeO-STZ有機無機複合体のパッキングの状態を模式的に表した図である。

【符号の説明】

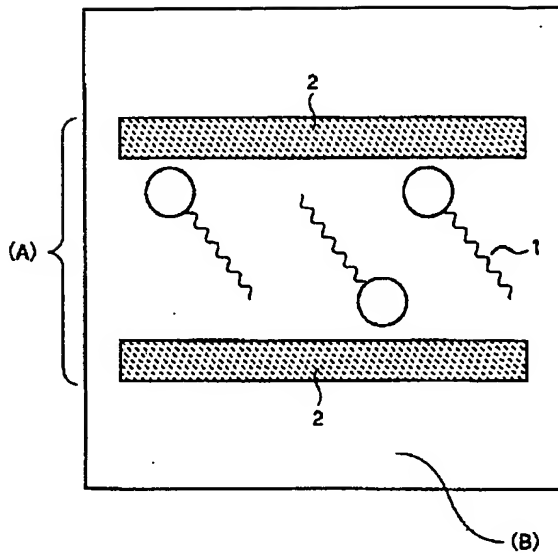
1・・・有機極性分子または有機イオン

2・・・層状無機化合物

(A)・・・有機無機複合基材

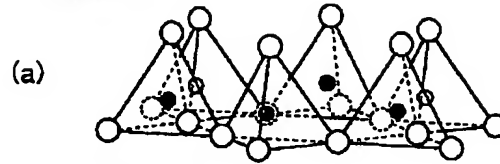
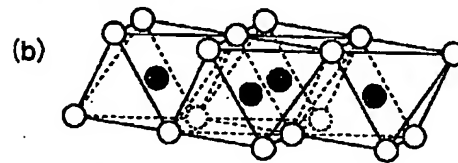
(B)・・・ガラスマトリクス

【図 1】

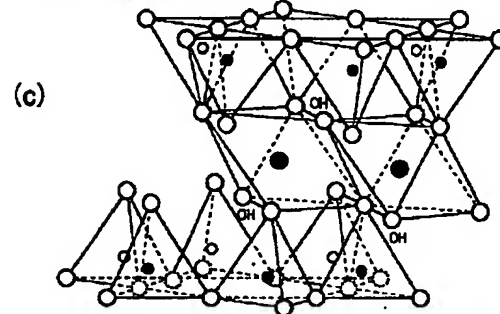


【図 2】

粘土鉱物の構造

SiO₄四面体シートAlO₄(OH)₃八面体シート

(a)と(b)の組合わせ方



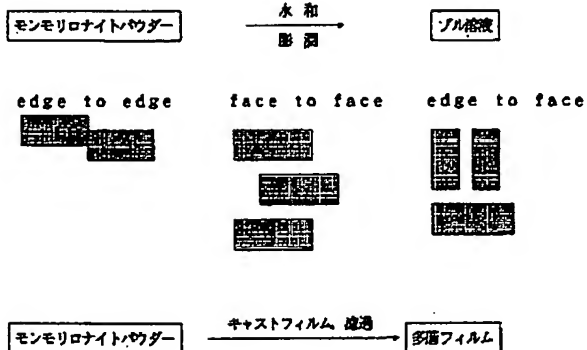
ポーリングによる2:1型層状ケイ酸塩の組立て

Montmorilloniteの一般的な化学組成



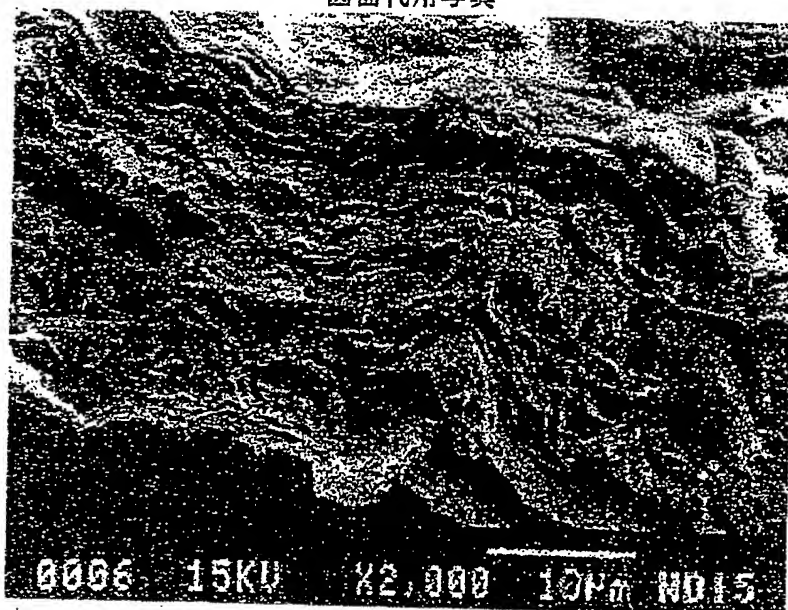
【図 3】

モンモリロナイトの多層被覆



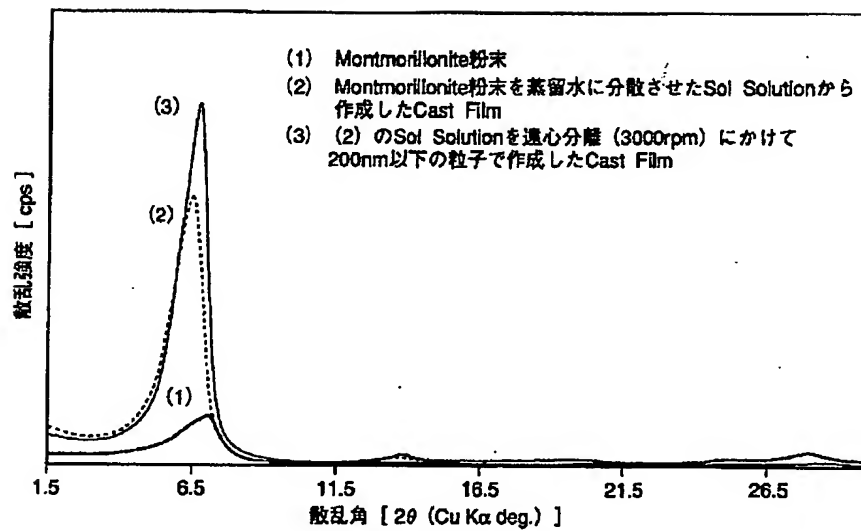
【図4】

図面代用写真



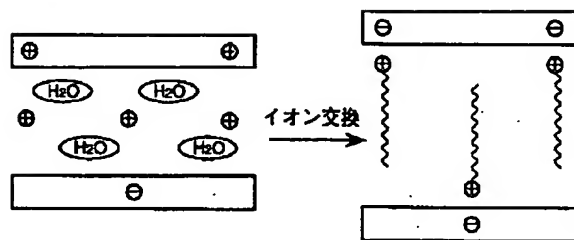
【図5】

モンモリロナイトのXRDパターン

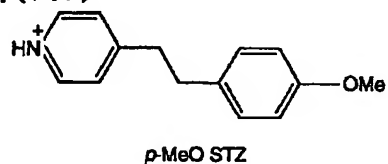


【図 6】

有機極性分子のインターカレーション



吸着分子(イオン)

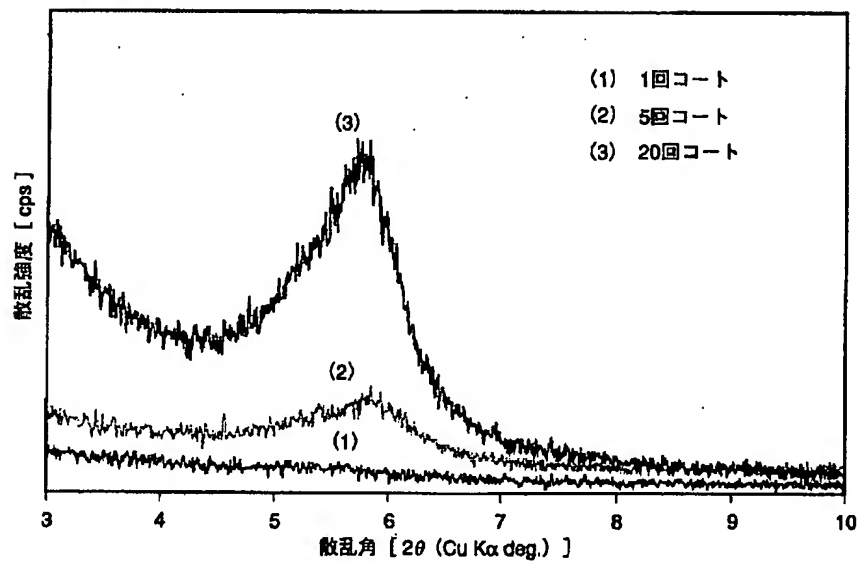


吸着率 78.9%

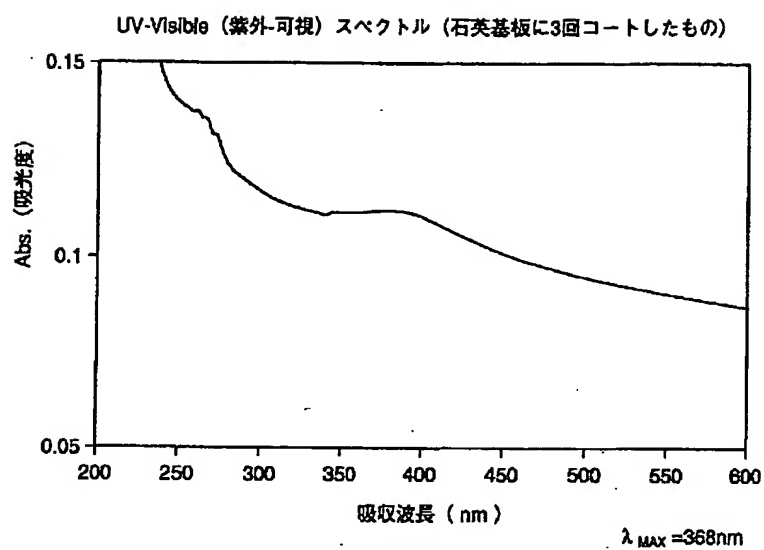
水溶液系 UV-Visスペクトル $\lambda_{\text{MAX}} = 368\text{nm}$ モノマー蛍光 $\lambda_{\text{MAX}} = 495\text{nm}$ 粘土系 エキシマー蛍光 $\lambda_{\text{MAX}} = 538\text{nm}$ Powder $d_{001} = 15.2(\text{\AA})$

【図 7】

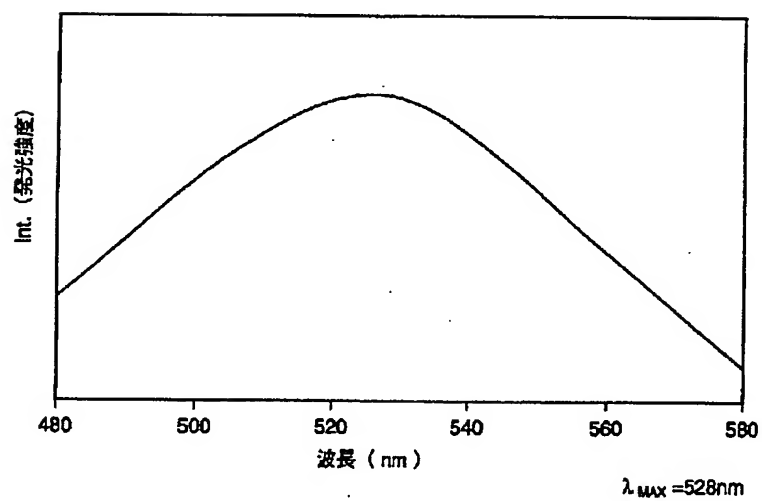
無機有機複合体のXRDパターン



【図 8】



【図 9】

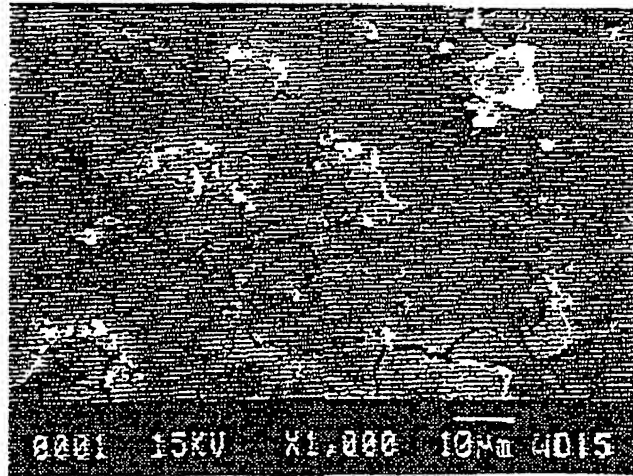


【図10】

SEM像 DMF : EtOH = 1.00 : 1.85 20回コート

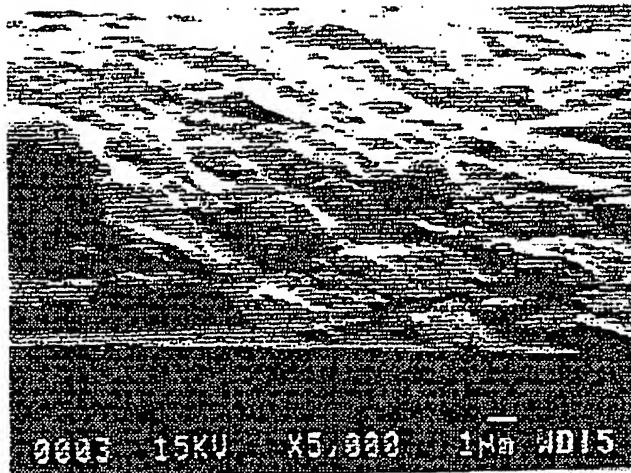
表面

図面代用写真



(a)

断面



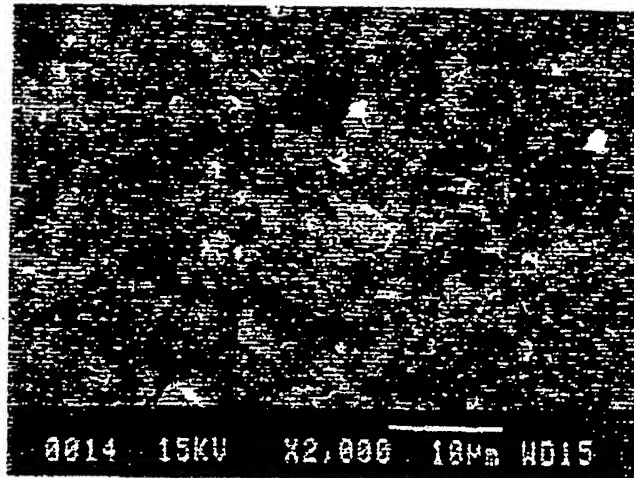
(b)

【図11】

SEM像 DMF : EtOH = 1.52 : 1.00 5回コート

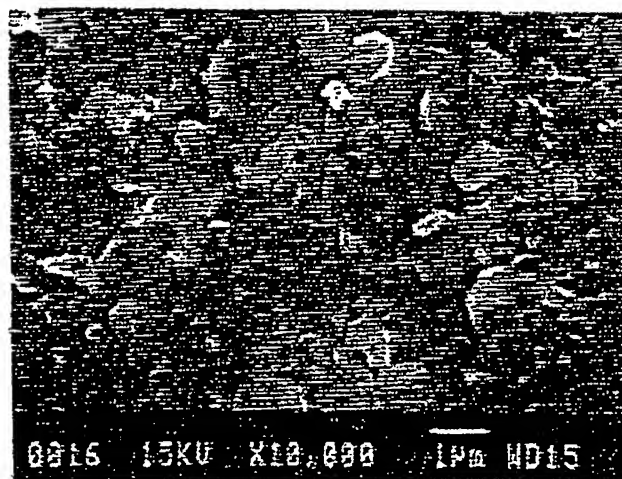
表面

図面代用写真



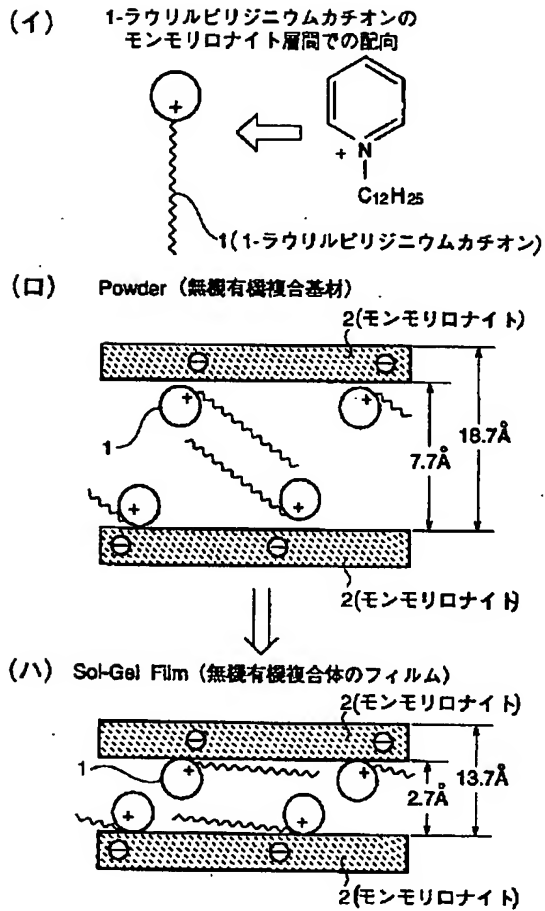
(a)

拡大

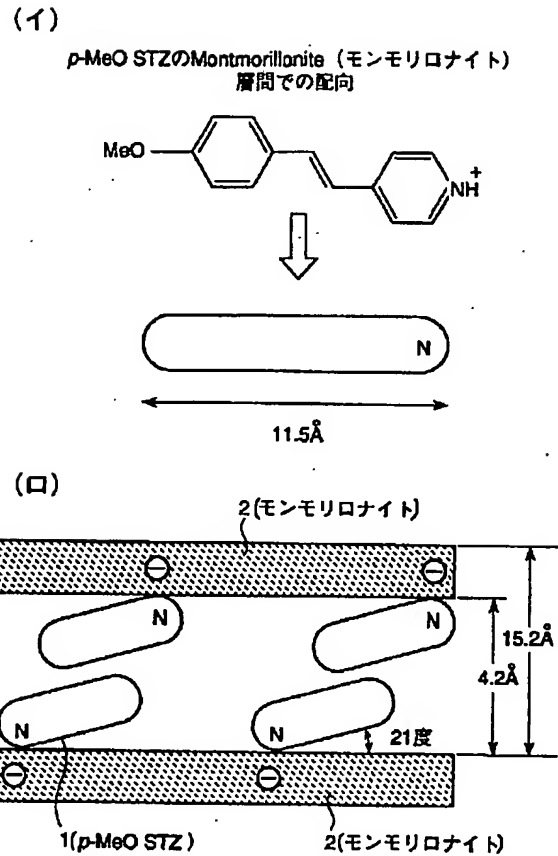


(b)

【図 12】



【図 13】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁴

C 0 9 D 5/22

識別記号

F I

C 0 9 D 5/22

THIS PAGE BLANK (USPTO)